

Quelques conséquences des transformations du soufre sur la pédogenèse dans une séquence de sols du domaine fluvio-marin tropical

J. VIEILLEFON

*Pédologue de l'ORSTOM
Centre de Recherches Géodynamiques - Thonon.*

RÉSUMÉ

L'étude des premières phases de la pédogenèse, dans une séquence de sols du domaine alluvial fluvio-marin tropical du Sud-Sénégal, montre que plusieurs des mécanismes en jeu sont en rapport avec les transformations des formes du soufre. Ces transformations sont commandées par la succession de phénomènes d'oxydation et de réduction, induite par l'action conjuguée de l'alternance climatique saisonnière et du régime des marées.

L'oxydation du stock de soufre sous forme réduite, accumulé en conditions d'engorgement continu, se fait par l'intermédiaire de diverses fractions dans certaines desquelles la matière organique joue un rôle particulier, que des études thermiques ont mis en évidence.

Les successions de phases d'oxydation et de réduction, de lessivage et de précipitation, provoquent une redistribution des formes du soufre et de certains éléments métalliques.

ABSTRACT

During the initial phases of the pedogenesis in a soil sequence developed on sediments in a marine tropical area (South Senegal), a lot of processes are related to the transformations of sulphur compounds.

These transformations account for the alternation of oxidation and reduction phenomena promoted by the joined action of wet/dry seasons and tidal regime.

The oxidation of reduced sulphur compounds, accumulated under permanently flooding conditions, implicates some different fractions, some being bonded with organic matter, as thermal studies have proved.

The succession of oxidation and reduction, leaching and evaporation processes leads to a new distribution of the sulphur compounds and so for metallic elements.

РЕЗЮМЕ

Изучение первых фаз почвообразования в одной почвенной последовательности тропической флювио-морской аллювиальной области в южной части Сенегала показывает, что несколько из действующих здесь механизмов связаны с превращениями форм серы. Превращения эти определяются последовательным ходом явлений окисления и восстановления, обусловленных совместным действием сезонного климатического чередования и режима приливов и отливов.

Окисление запаса серы в восстановленном виде, накопленного в постоянно пойменных условиях происходит посредством различных фракций, в некоторых

из которых органическое вещество играет особую роль, выявленную термическими анализами.

Последовательные чередования окислительной и восстановительной фаз, лессиважа и осаждения, вызывают перераспределение форм серы и некоторых металлических элементов.

SOMMAIRE

Introduction

I. Répartition et transformations des formes du soufre

A. Etude de la répartition des formes du soufre

1. Répartition globale du soufre
2. Répartition des formes labiles
3. Répartition des formes cristallisées

B. Etude des transformations du soufre au cours de l'oxydation

1. Etude expérimentale de l'oxydation
2. Evolution des formes du soufre au cours du séchage et de l'aération

II. Influence des cycles de transformations du soufre sur certains constituants des sols

A. La solution du sol

1. Influence de la formation de jarosite sur le pH

2. Titration de l'acidité totale. Effet du lessivage
3. Effet de l'oxydation sur la composition ionique de la solution du sol

B. Conséquences du comportement géochimique du soufre

1. Tentative de bilan du soufre dans la séquence
2. Conséquences sur les mouvements du fer
3. Redistribution des éléments en traces.

Conclusions

INTRODUCTION

Afin d'approfondir les premières étapes de la pédogenèse dans les sols formés sur alluvions fluvio-marines dans le domaine tropical, une étude a été entreprise sur une courte séquence de sols évoluant sous une végétation de mangrove et de tanne, dans le sud du Sénégal (Casamance).

Les diverses caractéristiques de cette chronoséquence ont été rapportées ailleurs (VIELLEFON, 1969). Schématiquement, elle se présente (fig. 1), comme une succession de formations végétales typiques du milieu tropical atlantique, à laquelle est associée une succession de sols de degré d'évolution croissant.

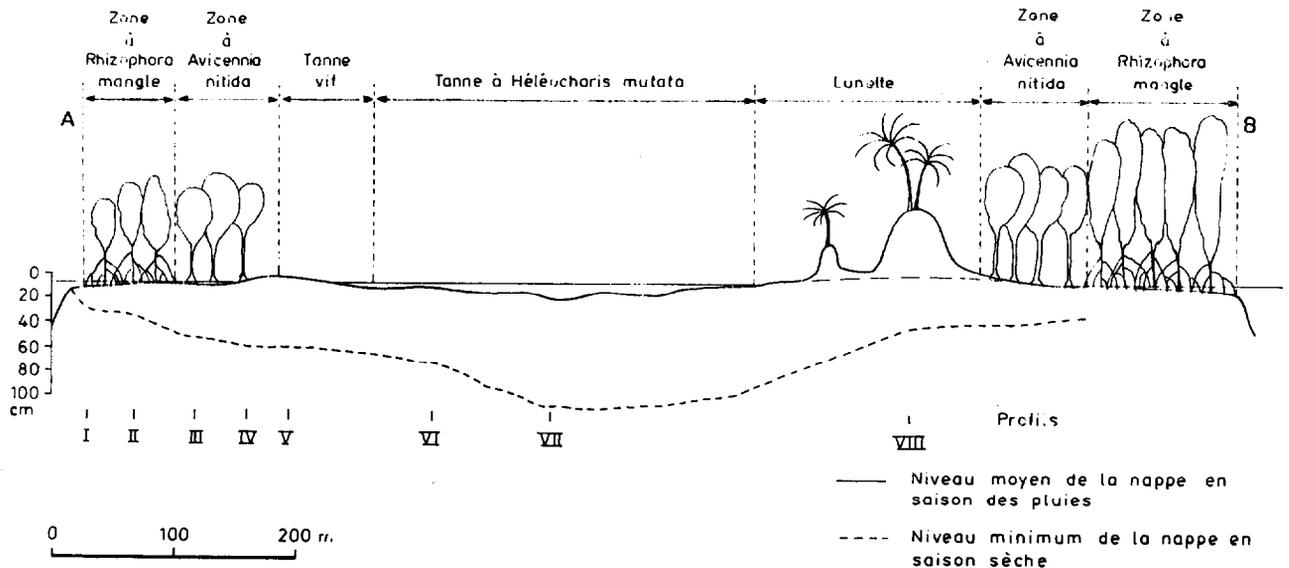


FIG. 1. — Morphologie et groupements végétaux de la séquence de Balingore.

L'évolution est causée par le remplacement progressif de l'influence des marées, prépondérante dans la mangrove, par celle des variations saisonnières du climat, qui se développe dans le tanne. Durée et régime de submersion se trouvent ainsi modifiés, et les variations de la teneur en eau et de la salinité, celles des caractéristiques physico-chimiques des solutions, provoquent certaines transformations des matériaux constitutifs des sols.

L'étude morphologique des profils montre que les sols présentent des variations assez rapides de certaines de leurs propriétés : teneur en eau et en matière organique, couleur, structure et consistance. La différenciation en horizons est schématisée sur la figure 2.

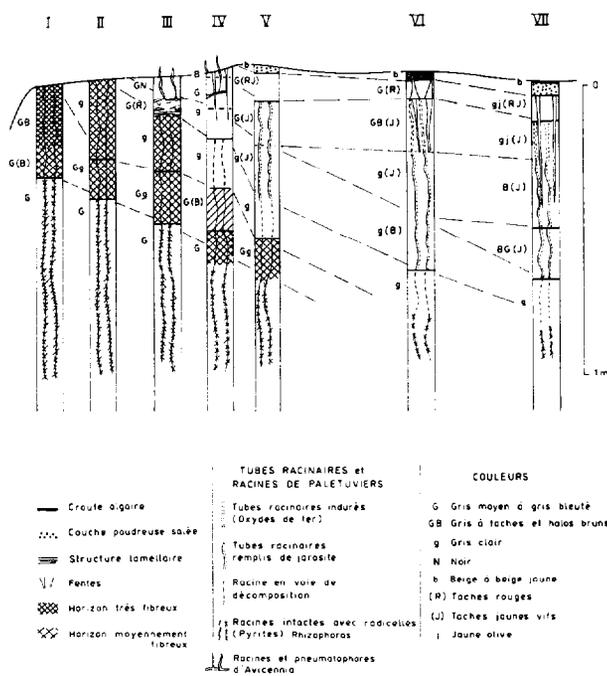


FIG. 2. — Morphologie des profils.

Le matériel sédimentaire qui forme le remblaiement récent de la zone estuarienne, où sont particulièrement développés mangroves et tannes, semble ne pouvoir provenir que de l'érosion de la couverture de sols ferrallitiques du bassin versant. Ce remblaiement est en effet postérieur à l'établissement de barrages de cordons littoraux successifs.

L'examen des diverses fractions granulométriques, de même que l'étude de lames minces, permet de montrer les liens de parenté qui associent les sédiments des mangroves et les sols des plateaux. Certaines transformations tant au cours du transport que postérieurement au dépôt, ont affecté les sables comme les argiles. Mais le matériel est le même, principalement constitué de grains de quartz cariés et fracturés, de kaolinite et d'oxydes de fer.

I. RÉPARTITION ET TRANSFORMATIONS DES FORMES DU SOUFRE DANS LA SÉQUENCE

L'accumulation d'importantes quantités de soufre sous forme réduite dans les dépôts marins et littoraux est un fait connu (FRANCIS-BŒUF, 1946 ; HARMSSEN, 1964 ; DEBYSER, 1961 ; RASMUSSEN, 1961).

Tant que le sédiment est régulièrement recouvert par l'eau, on observe soit un enrichissement continu, soit une conservation prolongée du stock réduit formé. Mais dès que des conditions d'aération se développent, de nombreuses transformations affectent les formes du soufre, et ces transformations conditionnent la plupart des caractéristiques des sols.

A. Étude de la répartition des formes du soufre

L'état particulier d'engorgement, la plus ou moins grande réduction, dans lesquels se trouvent la plupart de ces sols, commandent que des précautions particulières soient prises lors du prélèvement et du traitement des échantillons. Pour éviter tout contact prolongé avec l'air et des variations de la teneur en eau à la température ordinaire, on a, aussi souvent que possible, procédé à la lyophilisation des échantillons, préalablement prélevés en enceintes étanches.

À côté de différentes méthodes chimiques relativement classiques, applicables aux formes minérales du soufre, on a utilisé le dosage aux rayons X pour les formes cristallisées (pyrite, jarosite) et une méthode thermique originale (CHANTRET, 1969) pour les formes liées à la matière organique, non directement dosables par les techniques classiques.

Les résultats des dosages ont été représentés par des courbes d'isovaleurs permettant de mettre en relief l'évolution des différentes formes dans la sé-

quence (fig. 3). Pour ce faire on a procédé par interpolation entre les profils analysés, ce qui suppose, à priori, que les variations sont linéaires d'un profil à l'autre. Il est probable que ce n'est pas toujours exactement le cas, mais l'étude morphologique d'une part, celle des variations saisonnières des caractéristiques physico-chimiques d'autre part, ont permis de considérer que la plupart des processus pédogénétiques se développent selon des gradients très clairs qui justifient l'emploi de cet artifice de présentation.

1. RÉPARTITION GLOBALE DU SOUFRE

Le soufre total accuse une nette décroissance de la mangrove au tanne, passant de 30 à 40 ‰ (par rapport au poids de sol séché à l'air) dans le profil I à moins de 5 ‰ dans les horizons supérieurs du profil IV, qui est le moins riche de la séquence. Ensuite les teneurs se relèvent dans les profils du tanne, allant jusqu'à plus de 20 ‰ entre 20 et 40 cm dans le profil VII.

Par ailleurs, la diminution verticale, de la surface vers la profondeur, est rapide dans les profils I, II et III, mais plus lente pour les autres. L'augmentation

ultérieure dans le tanne se fait d'abord près de la surface (profil VI), puis plus profondément.

2. RÉPARTITION DES FORMES LABILES

Il s'agit là des formes solubles (sulfates et sulfures solubles, hydrogène sulfuré) et de certaines de celles qui peuvent évoluer rapidement (soufre élémentaire), et dont la répartition traduit une évolution saisonnière.

En hivernage, les sulfates solubles dosés dans la solution du sol augmentent selon deux directions, de la mangrove au tanne et de la surface vers la profondeur. Il est probable que la mise en charge de la nappe du tanne en hivernage entraîne des sulfates en profondeur (fig. 3).

Les sulfures solubles et le soufre élémentaire, groupés ici, diminuent régulièrement. Leur total passe de plus de 5 % du soufre total dans la mangrove, à moins de 1 % dans le tanne, tandis qu'à l'inverse, les sulfates solubles, pratiquement négligeables dans la mangrove, peuvent atteindre jusqu'à 25 % du soufre total dans le tanne.

En saison sèche, les sulfates solubles, toujours plus abondants dans le tanne, se concentrent près de la surface, tandis que l'on observe une diminution sensible du soufre élémentaire.

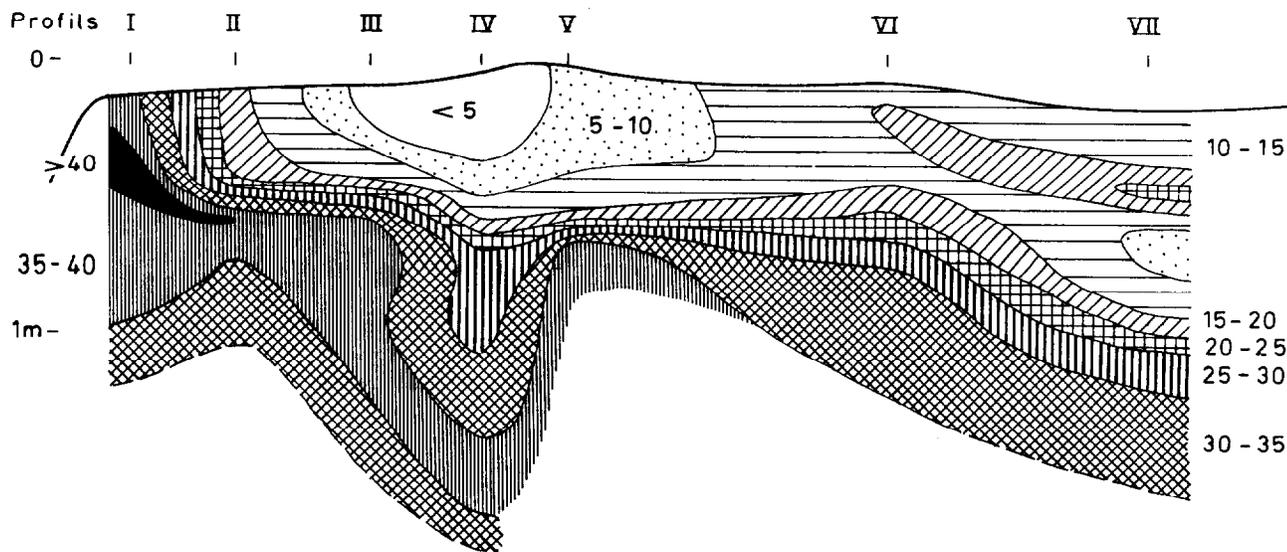


FIG. 3. a. — Répartition des formes du soufre en hivernage (Sols non lyophilisés), S ‰ : soufre total.

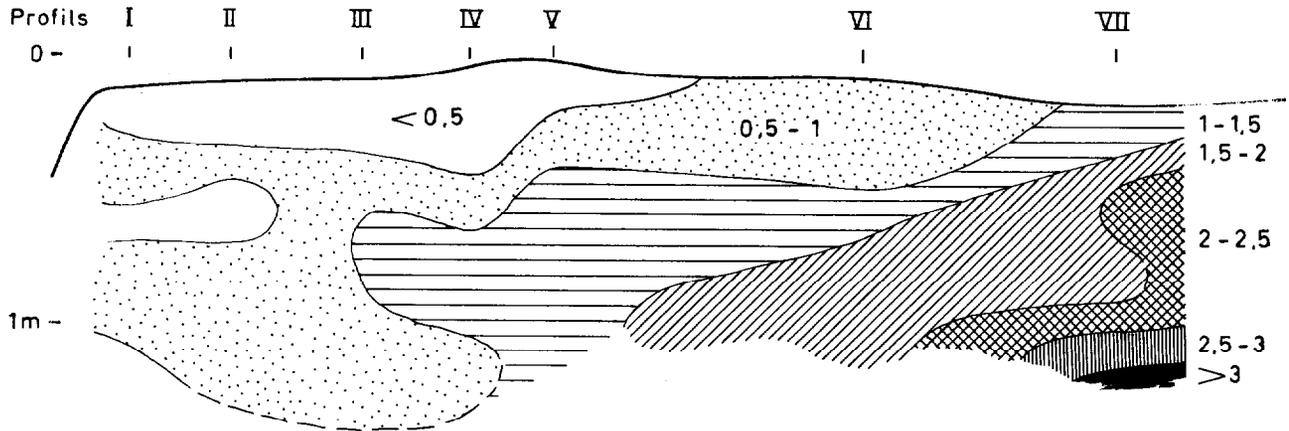


FIG. 3. b. — Sulfates solubles.

3. RÉPARTITION DES FORMES CRISTALLISÉES

La pyrite et la jarosite se trouvent concentrées dans deux domaines préférentiels, plus ou moins nettement séparés suivant les saisons. La pyrite est abondante dans les profils de la mangrove à *Rhizophora* (profils I et II) et dans les horizons profonds

des autres profils et du tanne, tandis que la jarosite n'est présente que dans le tanne, près de la surface dans le profil V et dans une position intermédiaire dans les profils suivants.

En saison sèche les domaines de la pyrite et de la jarosite sont nettement séparés, tandis qu'en hivernage on observe, dans certains horizons intermédiaires

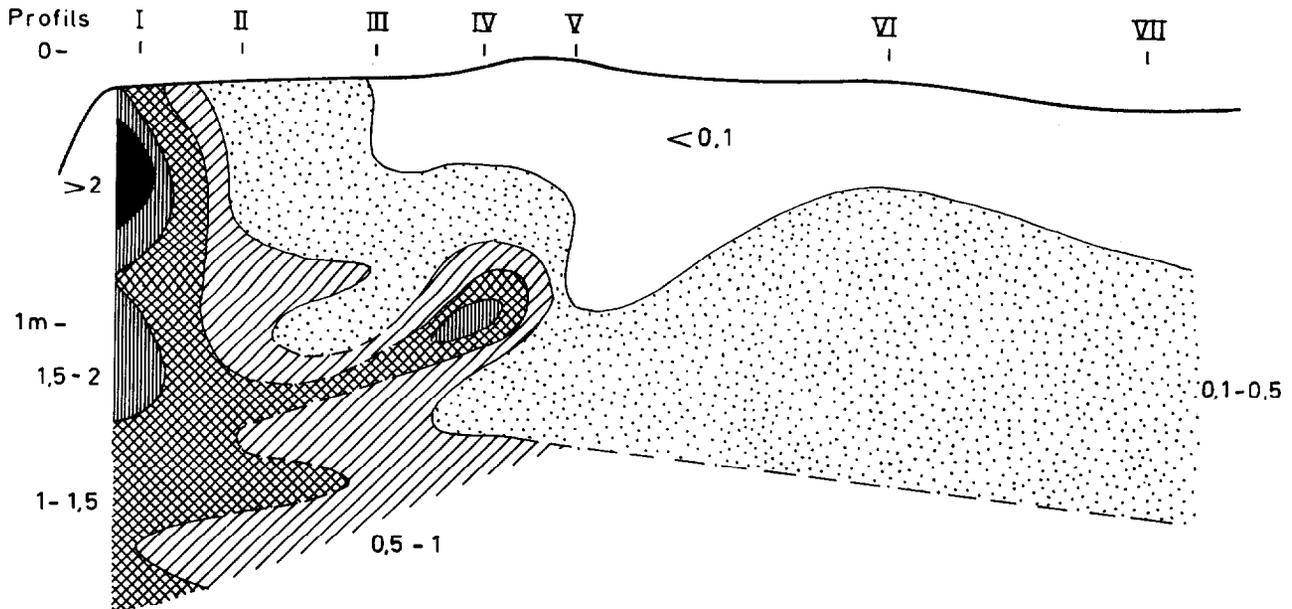


FIG. 3. c. — Sulfures solubles et soufre élémentaire.

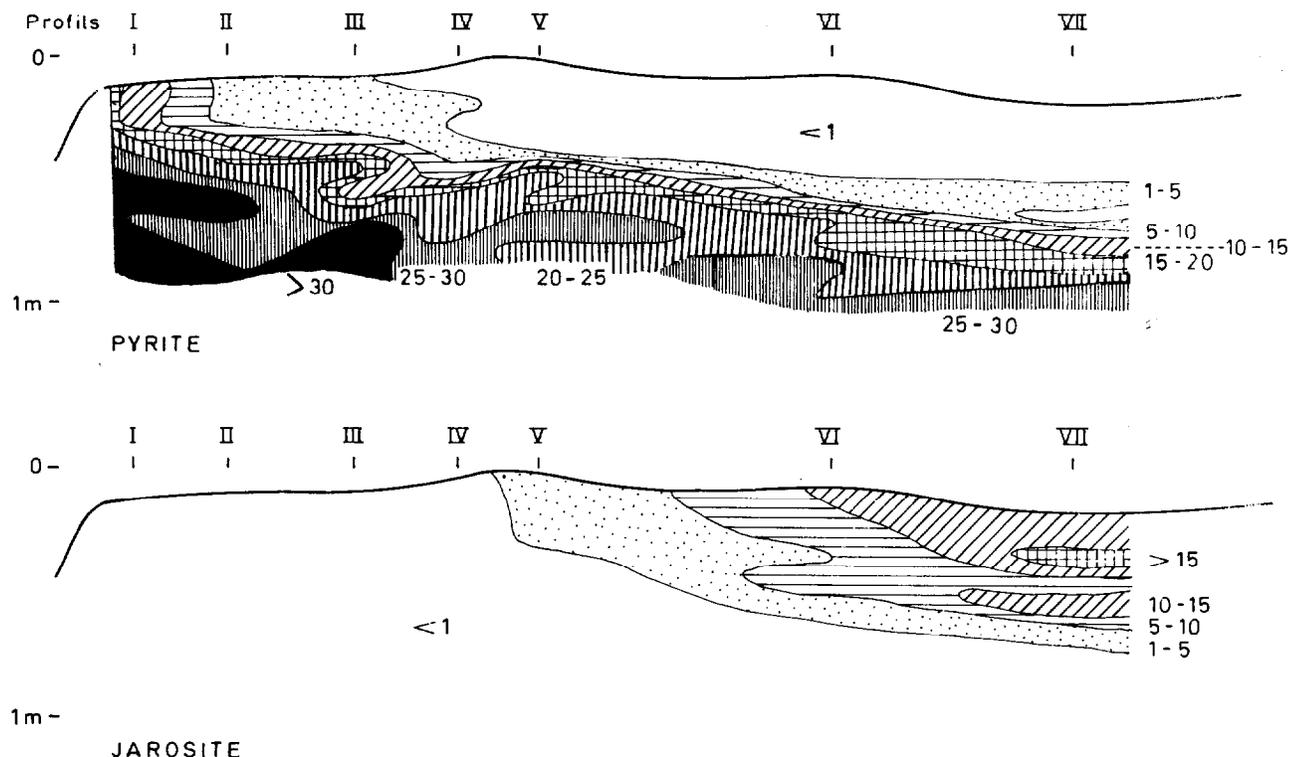


FIG. 3. d. — Soufre de la pyrite et de la jarosite.

du tanne la présence simultanée de petites quantités de pyrite et de jarosite. Il est donc probable que l'alternance saisonnière réagit sur la répartition de ces deux formes et donc sur leur transformation.

B. Etude des transformations du soufre au cours de l'oxydation

L'aération progressive des sols, quand on passe du régime de submersion quotidien de la mangrove au régime annuel du tanne, est la cause principale de l'oxydation d'une partie progressivement croissante du stock initial de soufre sous forme réduite.

Les mécanismes en cause font intervenir l'action de microorganismes sulfo-oxydants dont l'influence a été montrée dans ces mêmes sols (BALDENSPERGER 1969, 1972).

L'oxydation de plusieurs formes du soufre produisant de l'acide sulfurique, la progression de l'oxydation a pu être suivie par l'étude de l'évolution du pH au cours du séchage ou de l'incubation à humidité constante.

1. ETUDE EXPERIMENTALE DE L'OXYDATION

Le séchage des sols selon diverses procédures (à l'air à la température ambiante, à l'étuve), et l'incubation à l'humidité « au champ » ont été souvent employés pour évaluer les risques d'acidification des terres provenant d'alluvions littorales proposées à l'aménagement (VAN BEERS 1962).

Cependant les expériences rapportées dans la littérature montrent que la vitesse de l'acidification est très variable suivant les sols, de même que varie le pH finalement obtenu.

Ces études, ainsi que celles qui ont été menées sur les sols de la séquence, ont montré que l'abaissement du pH en cours du séchage est lié, d'une part à la végétation originelle, responsable de l'accumulation plus ou moins importante de soufre réduit, d'autre part aux conditions d'humidité et à leur variation au cours de l'incubation.

La présence de bactéries sulfo-oxydantes, l'humidité du sol ou de l'air ambiant ne sont pas les seuls facteurs. Les réactions chimiques et biochimiques se

produisent dans des conditions relativement précises dans lesquelles le pH joue un rôle certain.

Afin de vérifier l'action du pH sur le déroulement des processus d'oxydation, des expériences ont été réalisées avec des échantillons frais de sol de mangrove, auxquels on a ajouté ; soit du calcaire finement pulvérisé, afin de neutraliser les acides formés, soit des quantités variées d'acide sulfurique, respectivement 2, 5, 10 et 20 ml de H₂SO₄ 2N pour 100 g de sol humide, amenant le pH de début d'expérience à 3,9, 2,4, 1,9 et 1,6. Dans un échantillon témoin le pH initial était de 6,65 et de 7,55 dans l'échantillon ayant reçu 12,5 g de calcaire pour 100 g de sol humide.

Alors que le pH de l'échantillon témoin subit une baisse rapide qui l'amène, comme dans les expériences précédentes, à pH 3 au bout de 30 jours, la baisse est beaucoup plus faible dans l'échantillon additionné de calcaire, et se stabilise aux environs de pH 6, également au bout de 30 jours. Il est probable que le calcaire n'est que lentement dissous et réagit donc avec quelque retard pour neutraliser l'acidité produite par l'oxydation de la pyrite.

Dans tous les échantillons qui ont subi une addition d'acide sulfurique, le pH commence par remonter, d'autant plus que le pH de départ était plus bas (fig. 4). Après cette remontée qui dure 10, 20 ou 30 jours selon que le pH de départ était de plus en plus acide, on observe une stabilisation.

Au bout de 63 jours, tous les échantillons, hormis celui qui a reçu du calcaire, se trouvent entre pH 2,6 et pH 2,9.

Lors de chaque mesure du pH une fraction de 5 g de chaque échantillon a été prélevée pour l'extraction des sulfates par l'eau dans le rapport 1/10. La figure 4 comporte les courbes cumulatives de production de sulfates, après soustraction des apports initiaux d'acide sulfurique pour les échantillons préalablement acidifiés.

Dans l'échantillon témoin, la production est régulière jusqu'à 53 jours et semble s'affaiblir au-delà. Elle est plus rapidement freinée dans l'échantillon qui a reçu du calcaire, et se stabilise en même temps que le pH, au bout de 30 jours.

Les résultats donnés par les échantillons acidifiés sont révélateurs de l'influence du pH sur la production de sulfates, donc sur l'oxydation de la pyrite. En effet, dans l'échantillon le moins acidifié, dont le pH de départ est 3,9 la production de sulfates est freinée et sa progression est nettement moins forte que dans l'échantillon témoin. Cet effet est plus accentué dans

les autres, et l'échantillon le plus acidifié, dont le pH reste constamment inférieur à 3, ne produit pas de sulfates. Les niveaux intermédiaires montrent un retard dans la production de sulfates au début, ainsi qu'un freinage rapide ultérieur.

Si le pH de départ est inférieur à 3, il faut attendre que des échanges avec le complexe du sol, mettant en œuvre son pouvoir tampon, permette une remontée au-dessus de cette valeur, pour que l'oxydation se déroule. Ensuite, dès que la production d'acide, non neutralisée par le complexe, fait redescendre le pH, le processus est freiné.

Une corrélation très significative lie en effet le pH à la teneur en sulfates ($r = -0,926$).

$$\text{pH} = -5,87 \log (\text{SO}_4^{--}) + 0,49$$

Ces expériences montrent que l'oxydation de la pyrite contenue dans un sol de mangrove se produit assez rapidement, si le sol est assez humide, et tant que le pH n'est pas trop acide. Dans le cas contraire, le processus est notablement freiné, et ne peut se développer que si d'autres réactions, neutralisant ou immobilisant une partie des acides produits, relèvent tant soit peu le pH.

De même, en présence de calcaire, le pH étant maintenu à 6, l'oxydation est très ralentie.

Dans les expériences similaires de longue durée, RASMUSSEN (1961) a montré que la pyrite ne diminue significativement (d'environ 50 pour 100 en un an) que si le pH de départ est légèrement acide.

Cependant, dans la plupart de ces expériences d'oxydation, il est fréquent que la diminution de la teneur en pyrite ne puisse être reliée à la production de sulfates. Il est donc possible que la production de sulfates ne soit pas simplement due à l'oxydation de la pyrite et que d'autres corps y participent, et que d'autre part, une partie des sulfates formés soient rapidement bloqués sous forme insoluble.

Il est donc nécessaire d'étudier l'influence des processus d'oxydation sur les transformations des diverses formes réduites et oxydées qui ont été séparées antérieurement.

2. EVOLUTION DES FORMES DU SOUFRE AU COURS DU SÉCHAGE ET DE L'AÉRATION

L'étude de la répartition de diverses formes du soufre qui ont été dosées a montré que les formes réduites décroissent tandis qu'augmentent les formes

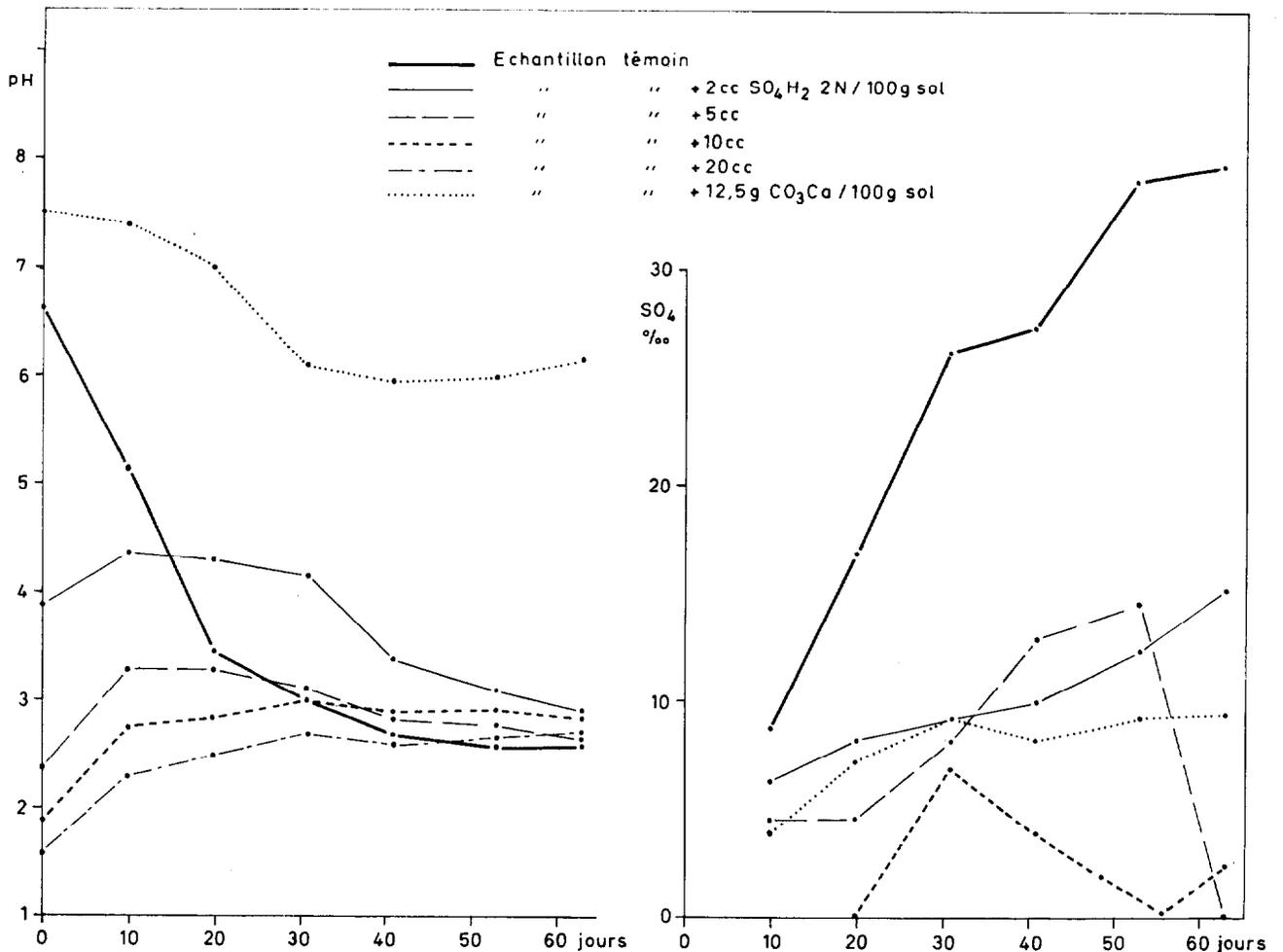


FIG. 4. — Evolution du pH et de la production des sulfates (après soustraction de SO_4^{--} ajouté éventuellement)

oxydées, mais aussi que les formes solubles sont influencées par les variations climatiques saisonnières.

Par ailleurs les expériences d'oxydation indiquent bien que la production de formes oxydées se fait aux dépens d'une partie des formes réduites et que le phénomène est moins intensif lorsque l'échantillon est admis à sécher à l'air.

La part des formes réduites susceptibles de s'oxyder, soit au cours du séchage des échantillons, soit au cours des variations saisonnières du climat, a pu être estimée par une étude de fractionnement portant sur des séries d'échantillons humides, lyophilisés, et séchés (VIEILLEFON, 1971).

Le soufre lié à la matière organique ne peut être directement dosé par les techniques chimiques classiques. Il est généralement estimé par différence, après extraction d'autres formes minérales. Les essais effectués avec des solvants organiques, au cours de cette étude, n'ont pas donné de résultats reproductibles.

On sait que la matière organique des sédiments joue un rôle dans le développement de la sulfato-réduction. Par contre on dispose de peu d'informations sur l'influence qu'elle peut avoir sur les processus d'oxydation des sulfures et des pyrites. On a donc commencé par comparer l'évolution des teneurs en matière organique des sols de la séquence à certaines

fractions du soufre, avant de la mettre plus clairement en évidence par analyse thermique.

(a) *Relation entre la matière organique et certaines fractions du soufre*

Dans la mangrove et les horizons profonds du tanne qui n'ont pas encore été atteints par le front d'oxydation, la teneur en soufre total, alors principalement constitué de formes réduites, est liée à la teneur en matière organique.

Cependant cette liaison se trouve modifiée par le développement de processus d'oxydation, ce qui fait que l'on n'observe plus, dans la séquence, au moins à partir des profils II ou III, de liaison nette entre carbone organique et soufre total.

C'est donc avec les fractions intermédiaires dans les processus d'oxydation qu'il convient de rechercher une corrélation, soit avec la fraction non cristallisée qui proviendrait de la désagrégation des sulfures cristallisés, soit avec la fraction directement oxydable par séchage.

Dans le premier cas, on a bien entendu, tant sur échantillons lyophilisés que non lyophilisés, des relations très voisines entre les teneurs en carbone organique et les teneurs en soufre non extractible et non cristallisé ; (S réduit tota 2 — Pyrite).

$S \text{ ‰} = 0,203 C \text{ ‰} + 0,452$ (échantillons lyophilisés)

$S \text{ ‰} = 0,222 C \text{ ‰} + 0,357$ (échantillons non lyophilisés),

mais les coefficients de corrélation sont faibles (respectivement 0,418 et 0,570 pour 26 couples de mesures). Ce qui nous amène à étudier de plus près les relations entre le carbone organique et la fraction oxydée au cours du séchage.

La meilleure corrélation a été en effet obtenue entre la teneur en carbone et la fraction S précédemment définie, comme la fraction oxydable en sulfates par séchage : $S \text{ ‰} = 0,103 C \text{ ‰} - 0,014$ ($r = 0,673$) (VIEILLEFON 1971).

Il apparaît donc que des liaisons entre le soufre et la matière organique interviennent au cours des processus d'oxydation, notamment au cours de la dégradation des pyrites qui précède l'oxydation véritable des produits formés. Ce résultat essentiel a pu être vérifié directement.

(b) *Mise en évidence de la fraction organique par analyse thermique*

α Expérience de calcination à 350 °C.

Une autre expérience permet de mettre une nouvelle

fois en évidence cette liaison entre une fraction réduite du soufre et la matière organique : des échantillons lyophilisés, desquels on a extrait les matières organiques grossières par un mélange alcool-bromoforme de densité 2, ont été chauffés au four à 350 °C pendant 6 h, température à laquelle il est admis que la matière organique est détruite (DE BOISSEZON, 1970). Le soufre a été dosé au four à 1 000 °C avant et après chauffage, et la différence a été rapportée au soufre lié à la matière organique, la pyrite ne pouvant être décomposée à cette température de 350 °C.

La corrélation obtenue après ce traitement (fig. 5 :

$$\Delta S \text{ ‰} = 0,13 \Delta C \text{ ‰} + 0,40 \quad (r = 0,531)$$

se situe entre celles qui lient à la teneur en carbone la fraction S (S oxydable par séchage) et la fraction réduite non cristallisée (S réd. tot. — S pyrite).

β Analyse des gaz en continu.

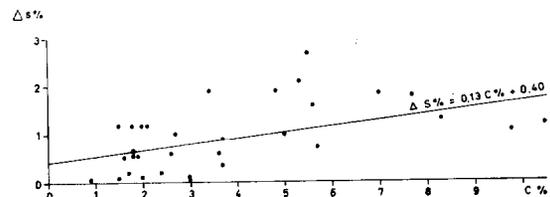


FIG. 5. — Relation carbone-soufre oxydable à 350°

On doit à CHANTRET (1969) un dispositif de dosage simultané des gaz CO_2 et SO_2 , produits par la calcination à température croissante de matières renfermant du soufre et du carbone.

En couplant cette analyse des gaz en continu à l'analyse thermique différentielle, cet auteur a pu relier les accidents endothermiques et exothermiques de la courbe d'ATD à la décomposition de diverses formes du soufre, et notamment mettre en évidence le soufre lié à la matière organique lorsqu'il y a simultanément des dégagements de SO_2 et de CO_2 .

Ce dispositif apparaissait donc comme particulièrement bien adapté à la caractérisation d'une fraction de soufre liée à des composés organiques. La méthode a été appliquée à des échantillons du profil I, prélevés à la même profondeur (20-40 cm) et pour lesquels on a comparé l'effet de divers traitements : lyophilisation, extraction préalable des sulfures solubles et du soufre élémentaire, enfin séchage à l'air.

Action du traitement par HCl et acétone

La courbe de l'échantillon traité (b) ne montre qu'un seul pic pour le CO_2 alors que celle de l'échantillon non traité (a) en comporte deux et un seul pic, nettement dédoublé, pour le SO_2 , dans la zone des températures moyennes correspondant à la décompo-

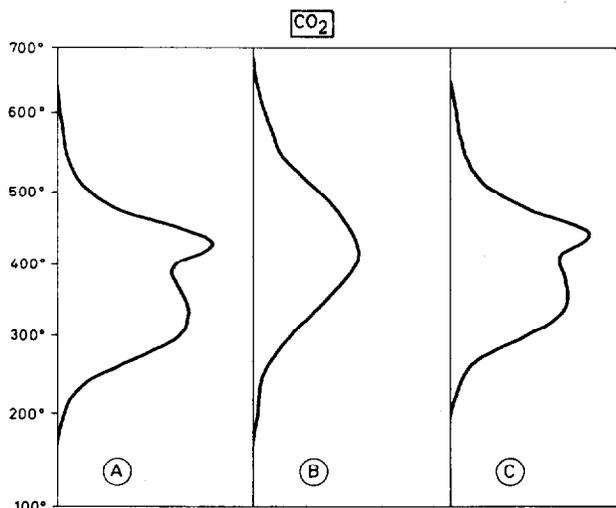


FIG. 6 a. — Dégagement du CO_2 au cours de l'analyse thermique.

sition de la pyrite (fig. 6). Le dégagement de SO_2 pour les températures inférieures, qui correspondrait au soufre élémentaire et au soufre lié à la matière organique, qui est nettement observable sur l'échantillon non traité, se trouve considérablement amoindri.

Le traitement considéré a donc pour effet d'extraire la presque totalité du soufre élémentaire présent, mais également une grande partie du soufre lié à la matière organique qui s'est décomposé entre 250° et 400° dans la courbe a.

Action du séchage à l'air

L'échantillon séché à l'air (c) présente encore deux pics pour le CO_2 , mais de moindre amplitude que pour l'échantillon lyophilisé non traité. Par contre, on observe, sur la courbe du SO_2 , en même temps qu'un affaiblissement notable du pic correspondant à la décomposition de la pyrite, que les parts correspondant au soufre élémentaire, au soufre lié à la matière organique, ainsi que celle correspondant aux sulfates augmentent.

Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. XII, n° 1, 1974 : 47-68.

Il est donc probable qu'au cours du séchage à l'air, une partie de la fraction réduite rapportée à la pyrite se transforme, notamment en soufre élémentaire et en sulfates, ainsi qu'en cette fraction non extractible par l'acétone, qui serait ainsi de nature organique (VIEILLEFON *et al.*, 1973).

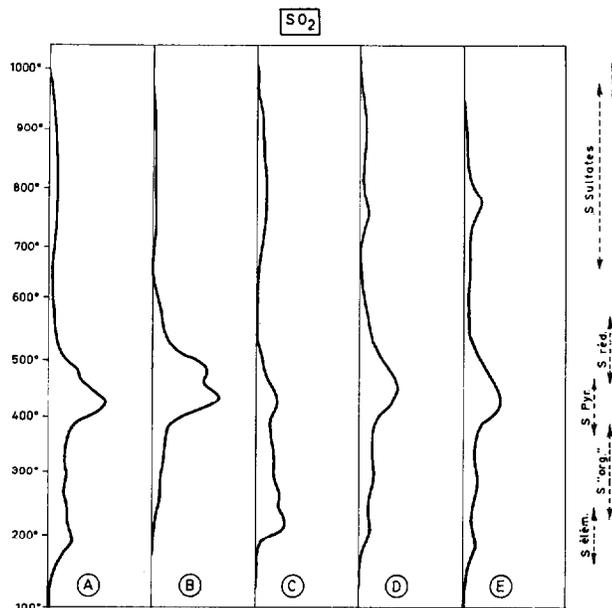


FIG. 6 b. — Dégagement du SO_2 au cours de l'analyse thermique.

Action des alternances saisonnières

La comparaison des courbes obtenues pour des échantillons prélevés en hivernage (d) et en saison sèche (e) montre pareillement que l'oxydation qui se développe en saison sèche provoque une légère diminution, tant du soufre rapporté aux sulfures que de celui qui est lié à la matière organique au profit des fractions soufre élémentaire et sulfates.

Interprétation générale

L'existence d'un pic dédoublé dans la zone de décomposition des sulfures de fer permet d'avancer l'hypothèse selon laquelle le premier, qui disparaît presque entièrement par séchage, serait produit par la fraction réduite non cristallisée précédemment définie, le second correspondant plus exactement à la pyrite.

Il devient alors possible de distinguer 5 fractions de degré d'oxydation croissant :

- soufre de la pyrite (1)
- soufre de la fraction réduite non cristallisée (2)
- soufre lié à la matière organique (3)
- soufre élémentaire (4)
- soufre des sulfates (5)

La mesure des surfaces des plages correspondant à ces 5 fractions pour le même échantillon donne les résultats suivants : (en S %) :

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	
a	1,35	0,50	1,05	0,60	0,80	éch. lyophilisé
b	1,10	1,05	0,40	0,10	0,10	éch. lyophilisé traité
c	0,90	0	1,20	0,80	1,30	éch. séché à l'air
d	1,55		0,70	0,45	0,70	éch. d'hivernage
e	1,30		0,65	0,65	0,90	éch. de saison sèche

Le traitement acide pour l'extraction des sulfures solubles et de l'hydrogène sulfuré semble avoir un effet sur la désagrégation de la pyrite. Cependant, l'augmentation relative de la fraction réduite (2,15 en b contre 1,85 en a) est probablement due à l'augmentation de la teneur en matière sèche de l'échantillon au cours du traitement, par suite de la destruction d'une partie de la matière organique et de la perte de la plus grande partie de l'eau d'imbibition.

L'extraction du soufre élémentaire entraîne, en même temps que la perte de cet élément et d'une partie importante du soufre lié à la matière organique, celle de la plus grande partie des sulfates présents.

Le séchage à l'air provoque la disparition complète de la fraction non cristallisée et une importante production de sulfates, tandis que le soufre élémentaire augmente peu. L'augmentation assez faible de la fraction liée à la matière organique semble le résultat de deux processus opposés :

— le premier produisant la transformation de la fraction réduite non cristallisée en fraction liée à la matière organique, et qui se passe vraisemblablement au cours des premières phases du séchage, alors que l'échantillon est encore relativement humide,

— le second provoquant l'oxydation d'une partie de cette dernière fraction en soufre élémentaire, puis en sulfates.

Dans une expérience de séchage de courte durée BALDENSPERGER (1970) a également observé, dans un échantillon de sol de mangrove du profil II l'augmentation de 1,9 à 4,7 % du soufre qu'il rapporte à la matière organique.

C'est vraisemblablement le même processus qui se produit naturellement, au cours des alternances saisonnières. En effet, la comparaison des échantillons d et e montre une légère diminution de la fraction réduite, la conservation de la fraction liée à la matière organique et l'augmentation nette des fractions soufre élémentaire et sulfates.

L'analyse des gaz produits au cours de la calcination prouve donc qu'il existe dans les sols de mangrove en cours d'oxydation, une fraction relativement importante de soufre lié à la matière organique.

II. INFLUENCE DES CYCLES DE TRANSFORMATION DU SOUFRE SUR CERTAINS CONSTITUANTS DES SOLS

L'oxydation des formes réduites du soufre réagit en premier lieu sur le pH des sols, qu'il soit mesuré directement, sur la solution du sol ou in situ, ou après séchage ou incubation des échantillons. L'acidification résultante joue également un rôle sur les variations de la composition ionique de la solution du sol. Enfin les alternances saisonnières, combinées à l'action des marées, qui influencent conjointement la vitesse et le sens des circulations, provoquent une redistribution particulière non seulement des formes du soufre elle-mêmes, mais aussi d'autres éléments solubilisables.

L'effet le plus spectaculaire concerne le pH. On a donc été amené à rechercher des corrélations entre les variations de cette caractéristique essentielle et diverses formes du soufre, tant avec leurs teneurs intrinsèques qu'avec les transformations qui les affectent.

A. La solution du sol

On a mis en évidence des relations entre le pH des échantillons séchés, traduisant une acidité « potentielle » des sols, et les teneurs en soufre total ou en soufre cristallisé (pyrite). Ces relations sont assez lâches. Elles sont nettement meilleures avec la fraction aisément oxydable mise en évidence par l'étude fractionnée (VIEILLEFON, 1971).

Or, si cette fraction aisément oxydable participe intégralement à l'acidification, on doit observer une corrélation étroite entre la formation des ions SO_4^{--} et des ions H^+ qui les accompagnent et l'abaissement

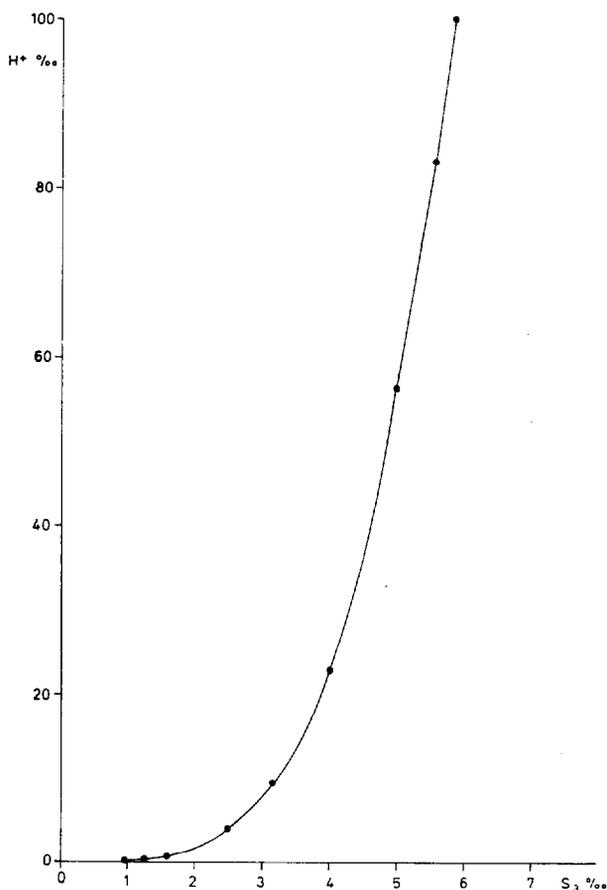


FIG. 7. — Relation $S_3 \text{ } ^-(H^+)$.

du pH, que l'on peut mesurer par la différence entre le pH de l'échantillon frais et celui du sol séché à l'air.

Compte tenu du fait qu'une différence de pH d'une unité correspond à des valeurs très différentes de la concentration en ions H^+ dans la solution du sol, suivant que le pH passe de 7 à 6, de 6 à 5, etc., on a calculé dans chaque cas les quantités d'ions H^+ libérés pour les abaissement de pH observés. On a ainsi obtenu une très bonne corrélation entre ces concentrations et les valeurs de la fraction aisément oxydable S :

$$(H^+) = (S)^{3,615} \cdot 10^{6,8} \quad (r = 0,884)$$

ou, exprimé en ‰ de l'échantillon :

$$H^+ \text{ } \text{‰} = 0,1 (S \text{ } \text{‰})^{3,615}$$

On obtient ainsi la figure 7, illustrant une liaison étroite entre l'acidité potentielle et la fraction S.

1. INFLUENCE DE LA FORMATION DE JAROSITE SUR LE pH

Au cours des expériences d'oxydation rapportées précédemment, au cours desquelles on a procédé à l'incubation d'échantillons diversement acidifiés, on a remarqué que la production de sulfates est influencée par le pH, celle-là étant pratiquement nulle si le pH ne dépasse pas 3.

On a porté sur la figure 8 les courbes montrant les teneurs successives en soufre élémentaire, sulfates et jarosite pour quatre échantillons (témoin et traitements par 2,5 et 10 cc de SO_4H_2 N). On remarque que le soufre élémentaire se forme dès le début de l'oxydation, d'autant plus que le pH de départ est moins acide, et ensuite diminue. La production de sulfates est surtout importante dans l'échantillon témoin, moins forte et plus tardive dans les autres. Enfin la jarosite se forme de plus en plus tard et en moins grandes quantités dans les échantillons les plus acides.

En tamponnant le pH aux environs de 3, la jarosite intervient donc sur l'oxydation de la pyrite et la production des sulfates. Cependant, en fin d'expériences, les plus fortes teneurs en jarosite correspondent aux pH les plus bas (fig. 9) et il semble en être à peu près de même *in situ*.

2. TITRATION DE L'ACIDITÉ TOTALE. EFFET DU LESSIVAGE

La remontée du pH provoquée par la saison des pluies est due au lessivage des acides formés au cours de la saison sèche précédente. Il semble que ce lessivage porte sur la totalité de ces acides, puisque les variations du pH sont cycliques.

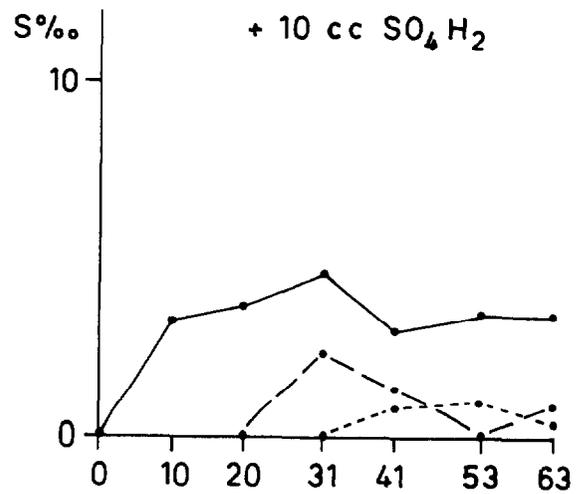
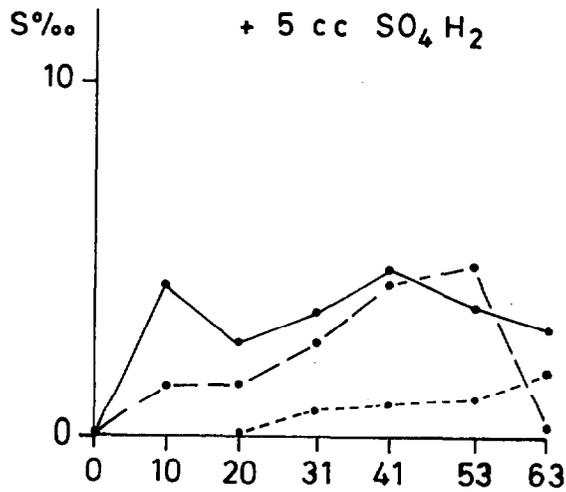
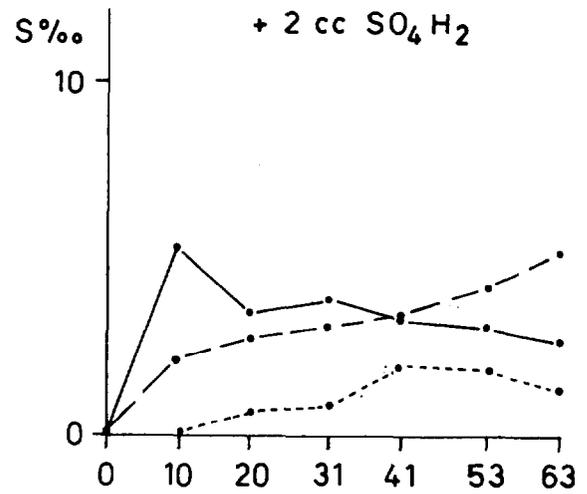
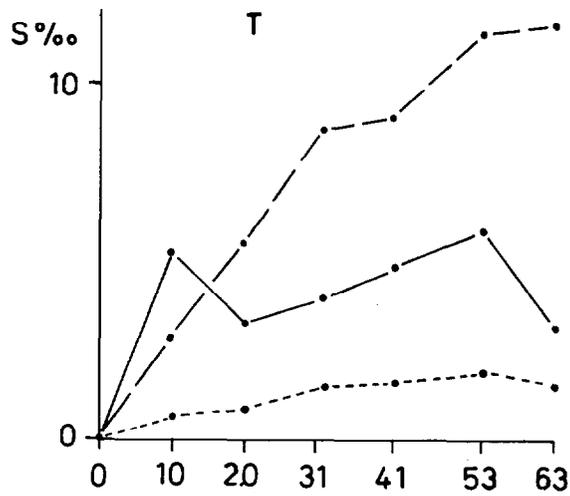
Pour vérifier l'efficacité du lessivage, on a procédé à l'expérience suivante :

trois échantillons du même horizon du profil I, prélevés à 25-30 cm de profondeur et lyophilisés, ont subi les traitements suivants :

— échantillon 1 : 5 g de sol sont agités avec 50 cc d'eau puis filtrés, ce qui donne l'extrait 1 (sol non oxydé),

— échantillon 2 : 5 g de sol sont incubés avec 5 cc d'eau pendant un mois, puis lessivés par 100 cc d'eau, enfin agités avec 50 cc d'eau et filtrés ce qui donne les extraits 2 et 2' (sol oxydé et sol oxydé lessivé),

— échantillon 3 : 5 g de sol sont incubés pendant un mois avec 5 cc d'eau puis agités avec 50 cc d'eau et filtrés, ce qui donne l'extrait 3 (sol oxydé).



- S élémentaire
- - - S des sulfates
- S de la jarosite

FIG. 8. — Variations des teneurs en soufre élémentaire, soufre des sulfates solubles et de la jarosite (incubation à humidité contrôlée).

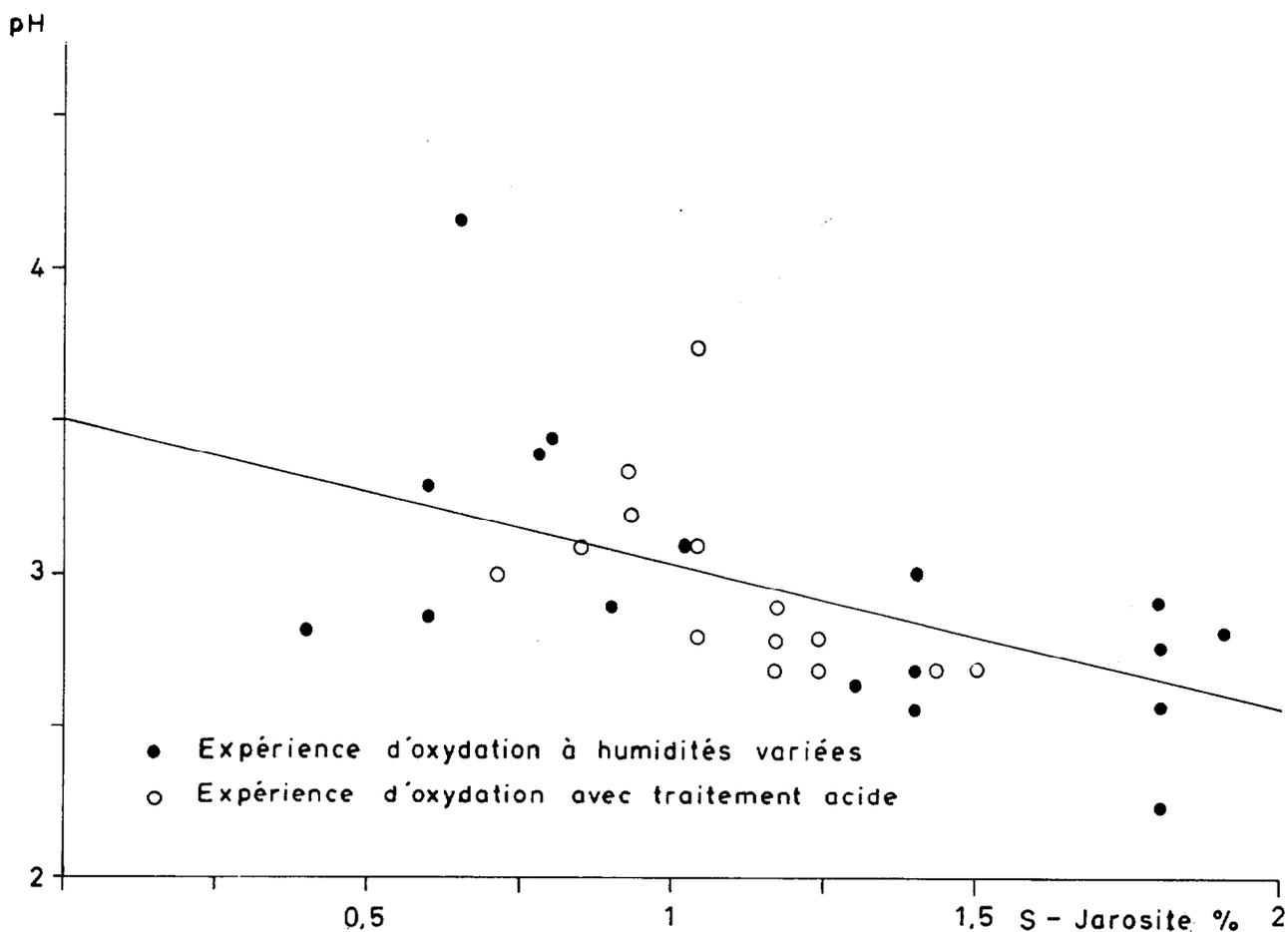


FIG. 9. — Relation pH-jarosite.

Il a été ensuite procédé à la titration de ces 4 extraits par une solution de NaOH N/10 jusqu'à ce que le pH dépasse 9.

Les courbes présentées sur la figure 10, pour le profil I, montrent que les extraits de sol non oxydé (1) et de sol oxydé lessivé (2') sont assez voisins, ce qui prouve que le lessivage de 5 g de sol par 100 cc d'eau suffit à entraîner la plus grande partie des acides formés par oxydation.

D'autre part, si l'on ajoute les quantités de soude utilisées pour neutraliser les extraits 2 et 2' (sol oxydé lessivé et extrait de sol oxydé) on retrouve à peu près la quantité utilisée pour le sol oxydé non lessivé.

Les courbes des extraits 2 et 3 font apparaître un palier entre pH 6 et pH 7. Ce palier ne peut être dû

à la neutralisation des ions H^+ libérés par l'oxydation de la pyrite qui se fait à pH plus bas (RASMUSSEN, 1961 ; FRINK, 1972), ni à celle de fonctions d'échange de la matière organique, qui interviennent à des pH plus élevés. Il pourrait par contre être dû à des produits alumineux mono ou polynucléaire ou à des complexes de l'aluminium avec divers anions (sulfate, phosphate, etc.) (SCHWERTMANN *et al.*, 1964 ; FRINK, 1972).

En effet, la neutralisation s'accompagne parfois de la précipitation d'un produit verdâtre qui pourrait correspondre à la basaluminite, sulfate d'aluminium de formule $Al_4SO_4(OH)_{10} \cdot 5 H_2O$ (SINGH *et al.*, 1969). Cela montre que, comme dans tous les sols très acides, c'est l'ion Al^{+++} qui, plus que l'ion H^+ , est le principal responsable de l'acidité (DUCHAUFOR,

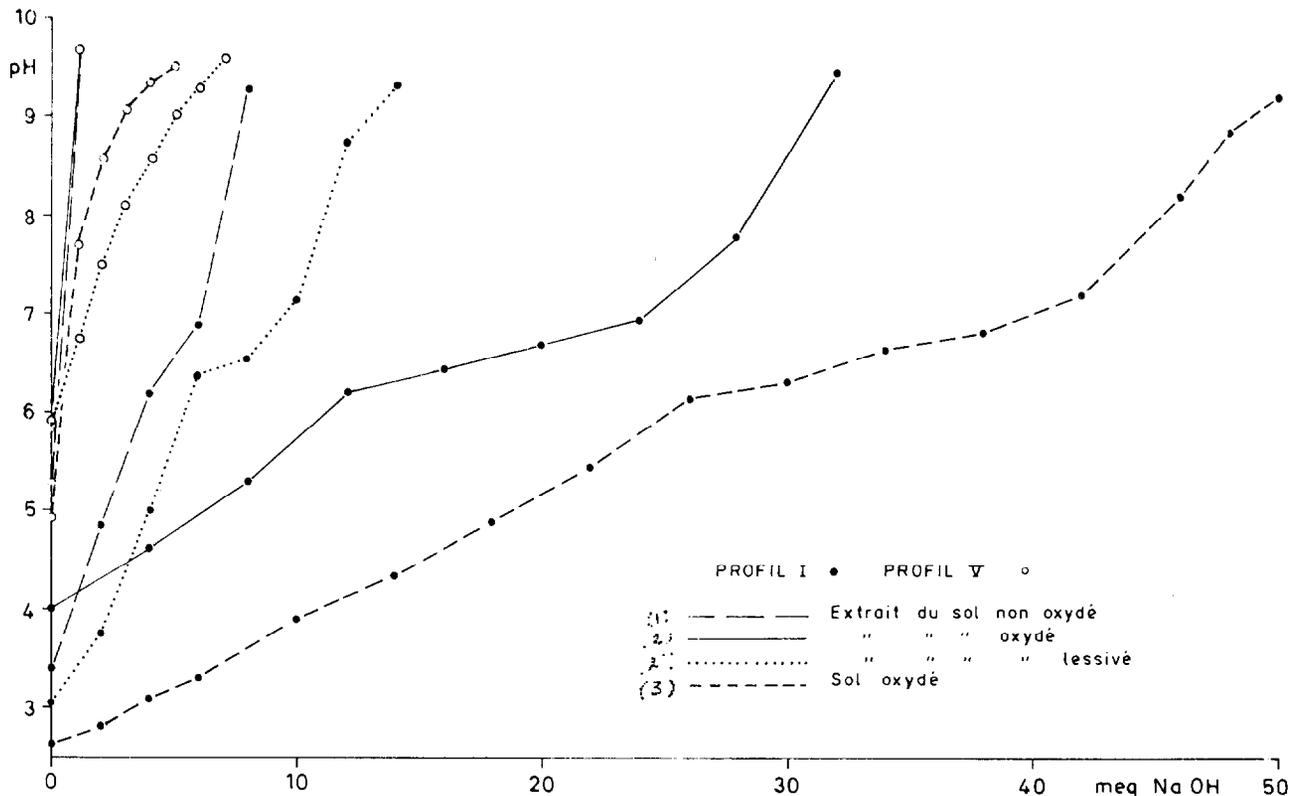


FIG. 10. — Courbes de neutralisation.

1965). Les minéraux argileux eux-mêmes sont donc susceptibles, par les échanges et les transformations qu'ils subissent, de réagir indirectement sur l'acidité totale, et par là sur le pH.

Ce palier entre pH 6 et pH 7 met en évidence l'influence du pH sur la capacité d'échange de ces sols. Dans l'exemple précédent, celle-ci augmenterait de 12 à 16 milliéquivalents pour 100 g de sol.

Les sulfates qui ont été dosés dans les extraits 2 et 3 ne représentent que 8,6 meq/100 g, soit environ 1/5 de l'acidité titrée. Le reste est donc dû en grande partie aux ions Al^{+++} , ainsi qu'éventuellement Fe^{+++} , si ce dernier n'est pas entièrement piégé dans la jarosite.

On remarque en outre que dans le sol dépourvu de pyrite et plus pauvre en matière organique du profil V, la courbe de l'extrait de sol oxydé lessivé (2') est décalée vers la droite par rapport à celle du sol oxydé non lessivé (3) (fig. 10). Cette formation d'acide semble due à l'hydrolyse de la jarosite au cours du lessivage.

Il existe donc, au cours de l'oxydation ménagée du soufre réduit, telle qu'elle doit se réaliser dans le milieu naturel, deux périodes principales pendant lesquelles le sol est susceptible de s'acidifier :

- la première lors de l'oxydation des sulfures et de la pyrite, qui peut être atténuée par la formation de jarosite,
- la seconde lors de l'hydrolyse de la jarosite.

3. EFFET DE L'OXYDATION SUR LA COMPOSITION IONIQUE DE LA SOLUTION DU SOL

On compare ici la solution du sol extraite d'échantillons prélevés en hivernage et en saison sèche à l'extrait aqueux au 1/10 d'échantillons similaires séchés à l'air, les teneurs en différents ions étant exprimées en fonction du poids de sol séché à 105 °C.

La modification de la composition de la solution du sol entre l'hivernage et la saison sèche, de même

lorsque le sol sèche complètement, résulte de deux mécanismes : la concentration par évaporation et les échanges visants à neutraliser les acides produits.

Les échantillons prélevés en hivernage montrent une différence significative entre la composition de la solution du sol et celle de l'extrait de sol séché, alors que les différences sont plus faibles avec les échantillons prélevés en saison sèche. En effet, ces

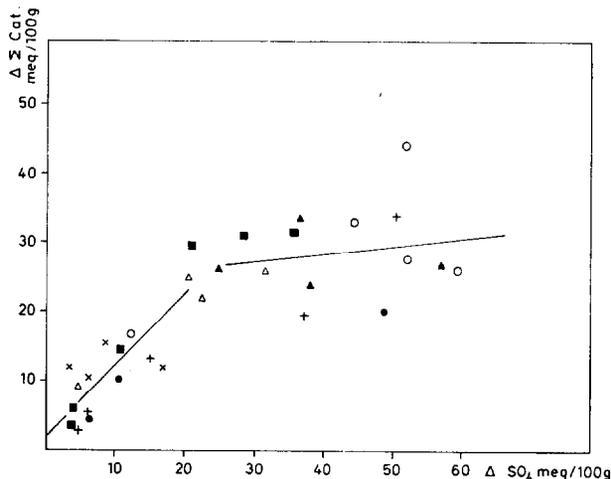


FIG. 11. — Réalisations entre la formation de sulfates et la solubilisation des cations adsorbés.

Profils : O I - ▲ II - ● III - + IV - △ V - ■ VI - × VII

derniers ont déjà subi une phase d'oxydation tandis que les autres ont subi un lessivage entraînant les acides.

Dans l'extrait aqueux des échantillons prélevés en hivernage il existe une corrélation entre les sulfates solubles produits par le séchage et les principaux cations solubilisés. Pour le calculer on a soustrait de l'extrait aqueux les valeurs correspondante aux teneurs en SO_4 , Ca, Mg et Na de la solution du sol. Les valeurs se répartissent en deux groupes (fig. 11) : L'un rassemble en majorité les valeurs des profils de la mangrove et des horizons profonds du tanne, l'autre celles des horizons supérieurs du tanne et des profils situés près de la limite mangrove-tanne.

Dans le premier groupe de valeurs, on n'observe qu'une faible liaison entre ΔSO_4 et Δ cations :

$$\Delta \text{ Cat.} = 0,12 \Delta SO_4 + 23,20 \quad (r = 0,228)$$

On observe en outre un net excès apparent d'anions, causé par la formation d'acide sulfurique libre. Une fraction seulement des acides produits est neutralisée par échange avec le complexe absorbant du sol.

Dans le second groupe la liaison est plus nette :

$$\Delta \text{ Cat.} = 1,04 \Delta SO_4 + 1,74 \quad (r = 0,846)$$

et cations et anions s'équilibrent bien.

Le fait que les concentrations en Ca, Mg et Na, d'une part dans les extraits aqueux des sols prélevés en hivernage, d'autre part dans la solution du sol du tanne en saison sèche, sont les plus élevées, montre que le dessèchement saisonnier, comme la dessiccation artificielle, provoque une certaine désaturation du complexe, les ions libérés servant à neutraliser les acides formés lors de l'oxydation du soufre réduit.

L'aération de saison sèche, qui entraîne l'oxydation d'une partie du soufre réduit, se traduit donc par une accumulation relative de magnésium et de sodium dans la solution du sol. La nappe qui circule dans la séquence échange aussi des ions avec la solution du sol. En saison sèche, sa composition est très proche de celle de la solution du sol. En hivernage, par contre, elle extrait de la solution du sol plus de Cl et de Na que de SO_4 et de Mg (VIEILLEFON, 1971).

B. Conséquence du comportement géochimique du soufre

On envisagera d'abord un bilan du soufre dans la séquence avant d'en examiner l'influence sur la redistribution de certains éléments.

1. TENTATIVE DU BILAN DU SOUFRE DANS LA SÉQUENCE

Bien que la formation de sulfates solubles et de jarosite accompagne la diminution des formes réduites, le stock total de soufre tend à diminuer globalement (fig. 3). D'autre part la répartition varie sensiblement d'un profil à l'autre : dans la partie mangrove de la séquence se développe progressivement un gradient décroissant de la profondeur vers la surface, tandis que dans le tanne s'établissent deux gradients opposés, les teneurs minimales ne se situant plus en surface, mais au sein du profil.

Dans le profil le plus évolué (profil VII) il existe ainsi deux zones de concentration, l'une profonde, correspondant à la pyrite, l'autre subsuperficielle, correspondant à la jarosite, tandis qu'une zone intermédiaire ne contient ni l'une ni l'autre et que la couche superficielle est elle-même dépourvue de jarosite.

Il faut donc expliquer d'une part les variations transversales de la teneur en soufre total, d'autre part la

séparation verticale de la pyrite et de la jarosite. Or la morphologie de la séquence, qui ne comporte pas d'exutoire pour le tanne, exclut que les sulfates formés soient évacués autrement que par un transit par les couches profondes. Ce transit impliquant un passage obligatoire d'un milieu oxydant à un milieu réducteur, il a été supposé que des réductions secondaires seraient susceptibles d'enrichir les couches profondes du tanne en pyrite, formée par la réduction de sulfates résultant de l'oxydation de la pyrite des horizons sus-jacents et entraînés en profondeur en hivernage.

a. Accumulation secondaire de pyrite

L'examen de la répartition de la pyrite (fig. 3), qui ne montre pas une diminution régulière, mais au contraire présente des « ventres » d'accumulation relative, suggère la possibilité d'enrichissement secondaire, lié à l'alternance saisonnière, dont nous savons qu'elle joue un rôle sur le sens de circulation des solutions, tandis que l'action des marées, freinant cette circulation, favorise certains processus relativement rapides (sulfato-réduction, formation de jarosite).

Ceci apparaît nettement si l'on compare les profils de la mangrove à *Avicennia* (profils III et IV), dans les couches supérieures desquels la pyrite a presque complètement disparu, et les profils du tanne, où elle réapparaît aux mêmes profondeurs.

Il semble donc qu'il se produise une redistribution des produits soufrés, à la faveur des alternances d'engorgement et d'aération commandées par le type tropical du climat. Les fractions réduites sont continuellement repoussées en profondeur, tandis qu'une partie des formes oxydées se trouve provisoirement immobilisée sous forme de jarosite, en attendant qu'une hydrolyse quasi inéluctable libère de nouveau des sulfates susceptibles d'être piégés en profondeur.

b. Etude isotopique sommaire ($\delta^{34}\text{S} \text{‰}$) (1)

Dans un sol de mangrove de la séquence étudiée ici (profil I), on a bien trouvé $\delta = -4,1$ pour un échantillon lyophilisé de la partie moyenne du profil, ce qui le place dans le domaine des pyrites sédimentaires de SAKAI (δ variant de -9 à $+9$). Le même échantillon ayant subi une oxydation ménagée à l'air a donné $\delta = -4,6$, ce qui atteste un léger fractionnement supplémentaire au cours de l'oxydation catalysée par les Thiobacilles (SAKAI 1957, NAKAI et JENSEN 1964). Des effets beaucoup plus importants ont

été rapportés par NISSENBAUM et RAFTER (1967), au cours de l'oxydation de concrétions de pyrite ($\delta = -4$) en jarosite ($\delta = -8$) et en gypse ($\delta = -10$).

Par contre, sur un échantillon de jarosite prélevé à la base de l'horizon supérieur du profil VII du tanne, on a obtenu $\delta = +13$. Ce résultat apparemment contradictoire peut s'expliquer par un effet de « réservoir », dû au mélange des sulfates produits par l'oxydation de la pyrite (δ voisin de -4) avec des sulfates résiduels primitivement enrichis en isotope lourd. La séquence fonctionnerait ainsi en milieu relativement fermé vis à vis du soufre. Or, les dosages effectués sur un profil complet du tanne (profil VI) montrent en effet une variation complexe de δ de la base vers la surface.

Les valeurs sont les plus élevées dans les horizons à jarosite, mais le maximum de δ ne correspond pas au maximum de teneur en jarosite car il se produit une réduction saisonnière des sulfates dans l'horizon supérieur du tanne, sous l'influence de la végétation des *Héleocharis*. On a en effet mesuré des teneurs assez importantes en hydrogène sulfuré (93 mg/l à 20 cm de profondeur contre 30 seulement de 50 cm à 1 mètre). L'indice δ est donc surtout influencé par la jarosite mais des réductions secondaires le font légèrement baisser.

Dans les horizons à pyrite δ est plus faible, mais, pour les échantillons traités par attaque acide avant la calcination, l'attaque provoquant l'incorporation des sulfates, solubles ou non, toutes les valeurs sont positives. Par contre, pour deux échantillons qui ont été également directement calcinés pour n'extraire que le soufre de la pyrite, on a trouvé des valeurs plus basses en particulier $-2,2$ dans l'échantillon de 50 à 60 cm de profondeur (valeurs entre parenthèses). Or c'est celui qui contiendrait une accumulation secondaire de pyrite importante. Dans l'échantillon le plus profond, par contre, la valeur globale de δ est la plus faible, mais pour la pyrite elle est plus élevée ($+1,6$) que dans l'échantillon précédent.

Il n'est pas utile de discuter en détail ces résultats encore fragmentaires qui devront être approfondis par la séparation et le dosage des formes isolées (pyrite, jarosite, sulfates solubles). On remarquera seulement qu'ils sont en accord avec les hypothèses proposées pour les modalités de la redistribution des composés du soufre, que confirme la répartition du fer et des métaux rares, comme on le verra ci-après.

2. CONSÉQUENCES SUR LES MOUVEMENTS DU FER

Au cours des études sur les transformations des formes du soufre il a été fait état de deux composés

$$(1) \quad \delta^{34}\text{S} \text{‰} = \left[\frac{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S} \text{ échantillon}}{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S} \text{ standard}} - 1 \right] \cdot 10^3$$

quantitativement prépondérants, la pyrite dans l'ensemble des formes réduites, et la jarosite dans celui des formes oxydées. Ces deux composés sont riches en fer, mais la proportion du fer par rapport au soufre est très différente. Cet aspect sera examiné plus loin. Mais ces deux corps sont-ils les seuls à contenir du fer, quelles peuvent être les autres formes solubles ou insolubles ? On examinera successivement les dosages du fer total et du fer dans la solution du sol.

a. *Le fer total.* Qu'ils aient été obtenus après attaque triacide ou fusion alcaline, les résultats sont très comparables. Exprimés en Fe_2O_3 , ils sont d'environ 4 % dans l'ensemble du profil I et en profondeur dans les profils suivants. Ils décroissent dans les 50 premiers cms des autres profils de la mangrove et remontent ensuite très nettement dans le tanne où ils peuvent atteindre 10 % dans les 20 cm supérieurs du profil VII. Dans ce dernier profil on observe une discordance entre les résultats de l'attaque triacide et de la fusion alcaline. Parfois signalée dans les sols ferrallitiques (FAUCK, 1971), cette anomalie n'a pu être expliquée.

Si l'on compare ces valeurs aux quantités de fer correspondant aux teneurs en pyrite et en jarosite cristallisées estimées par roentgenographie, on constate qu'une fraction seulement, qui oscille entre 30 et 80 %, du fer total, se trouve engagée dans ces corps cristallisés. On peut cependant concevoir qu'une partie de la pyrite, soit celle qui est en cours d'attaque, soit celle qui est de formation secondaire, ne réagisse pas aux rayons X. Cette remarque est également valable pour la jarosite, dont la présence est généralement associée à des proportions plus élevées en fer apparemment non lié.

b. *Le fer dans la solution du sol*

L'état réduit est favorable à la mise en solution du fer sous forme ferreuse. Cependant, ce n'est pas dans les profils de la mangrove qu'il y a le plus de fer soluble, mais au contraire dans le tanne, et seulement au cours de l'hivernage (tableau I).

Aux pH observés, la forme ferreuse domine vraisemblablement. Celle-ci n'a pas été systématiquement recherchée. Cependant quelques dosages par la méthode préconisée par VIZIER (1969) ont donné des teneurs en Fe^{++} maximales voisines de 140 ppm, ce qui correspond au maximum mesuré dans la solution du sol. Il s'agit donc bien de fer ferreux, qui disparaît en saison sèche dans l'ensemble des profils, sauf en profondeur dans le profil VII.

Le comportement du fer en solution est donc bien différent de celui d'autres éléments, comme Si et Al.

Il se concentre en hivernage alors que silice et alumine se concentrent en saison sèche, et sa solubilisation est plus gouvernée par le potentiel redox alors que pour les autres le pH semble le facteur principal.

TABLEAU I
Fe₂O₃ dans la solution du sol en juillet (mg/l)

Profils Profondeur (cm)	I	II	III	IV	V	VI	VII
0 - 10	1,75	0					
10 - 20	1,0	0,5					2,0
20 - 30	2,0	0,5				2,25	2,0
30 - 40	1,0	1,0	1,25	1,6	2,5	6,5	1,3
40 - 50	4,0	0,8	0,5	2,6	4,9	14,0	4,0
50 - 60	1,5	2,0	0,5	3,0	10,8	12,1	9,4
60 - 70	2,0	0,5	0,3	4,1	4,4	6,8	1,0
70 - 80	0,5	0,5	0,7	0,8	1,6	2,3	1,9

Il reste que le fer est lui aussi relativement mobile et participe aux transferts en solution, et donc probablement aux accumulations secondaires déjà mises en évidence à propos du soufre.

c. *Evolution du fer au cours de l'oxydation de la pyrite*

Compte tenu de la restriction selon laquelle une fraction seulement du fer disponible, que BERNER (1971) évalue à 50 %, se trouve engagée dans la pyrite, il peut être intéressant d'étudier l'évolution de cette fraction du fer liée d'abord à la pyrite, puis à la jarosite, dans la séquence. On constate (fig. 12) qu'après une diminution sensible dans les horizons supérieurs des profils I à IV, les teneurs en fer combiné remontent. Si l'on admet que la répartition est homogène dans chaque tranche de 10 cm, on retrouve, en bout de séquence, un stock comparable au stock initial.

Cela revient à considérer que la séquence se divise en trois zones, étagées du pôle réducteur au pôle oxydant, qui seraient successivement :

— une zone où le fer, essentiellement sous forme réduite, se trouve principalement lié au soufre sous la forme de pyrite,

— une zone où pyrite et jarosite sont pratiquement absentes et où le fer est apparemment « libre »,

— une zone, enfin, où le fer est principalement lié à la jarosite.

Ces trois zones se succèdent de bas en haut dans les profils du tanne.

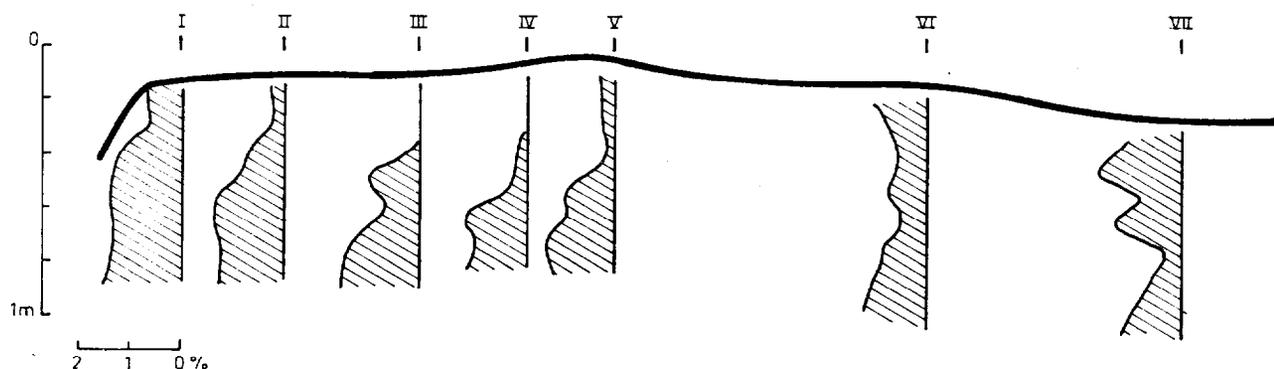


FIG. 12. — Répartition du fer de la pyrite et de la jarosite (en % Fe_2O_3).

Corrélativement, on remarque que pour la même série de prélèvements où pyrite et jarosite ont été dosées, les teneurs en fer de la solution du sol sont plus élevées dans la zone intermédiaire des profils du tanne que dans celles qui l'encadrent. Bien que peu élevées, puisqu'elles sont représentatives du début de l'hivernage (juillet), les teneurs mesurées présentent un gradient manifeste vers cette zone intermédiaire (tableau I).

Au point de vue des possibilités de migration du fer, on remarquera que la ceinture de mangrove constitue un piège où le fer mobile peut se recombinaison au soufre. A l'autre extrémité, le tanne ne peut évacuer le fer mobile qui accompagne la jarosite, ou qui est dû à la destruction de celle-ci par hydrolyse.

Il semble donc que le complexe sédimentaire formé par la mangrove et les sols plus ou moins évolués qui lui sont associés soit un milieu où le fer exporté du continent, soit sous forme soluble, soit sous forme de revêtements d'oxydes sur le quartz ou les particules d'argile, est indéfiniment retenu. Une partie échappe cependant aux cycles continus de destruction et de formation de la pyrite, et se retrouve dans les dépôts d'oxydation, soit sous la forme de gaines racinaires qui se forment à l'emplacement même des racines de palétuviers, soit sous la forme de bouchons obstruant les drains des polders (BLOOMFIELD, 1972).

3. REDISTRIBUTION DES ÉLÉMENTS EN TRACES

Des preuves de l'intervention de cycles successifs d'oxydation et de réduction ont pu être trouvées dans la répartition des éléments en traces qui varie sensiblement entre la mangrove et le tanne.

Pour l'uranium, par exemple, dont la teneur dans la mangrove est voisine de 5 ppm, on observe des enrichissements sensiblement aux mêmes points que pour la pyrite (tableau II).

TABEAU II

Teneurs en uranium de plusieurs profils de la séquence (en ppm du sol lyophilisé)

Profondeur (cm)	Profils			
	I	IV	VI	VII
0 - 10	7,3	4,4	3,2	3,1
10 - 20	5,4	4,9	—	3,0
20 - 30	5,9	—	3,7	3,0
30 - 40	4,9	4,7	—	—
40 - 50	5,4	7,6	5,4	4,4
50 - 60	4,1	9,0	—	7,2
60 - 70	5,5	5,4	7,8	7,7
70 - 80	5,6	4,9	—	12,3
80 - 90	—	—	3,9	—

L'origine de cette distribution semble très proche de celle qui conduit à la concentration de dépôts d'uranium dans les gisements dits « roll types » (GRANGER *et al.*, 1969). Dans de tels gisements, dont les filons uranifères sont encaissés entre des roches relativement imperméables, la vitesse de circulation des solutions de la zone oxydée où l'uranium est solubilisé vers la zone réductrice où il est précipité, est supérieure à la vitesse de progression du front d'oxydation. C'est bien ce que l'on constate dans la séquence mangrove-tanne.

Cependant, alors que pour les « roll », les mécanismes proposés sont purement chimiques, mettant en

jeu la décomposition, en milieu réducteur, des produits intermédiaires de l'oxydation de la pyrite (S^0 , $S_2O_3^{--}$, SO_3^{--}), donnant à la fois sulfates et sulfures, dans la séquence mangrove-tanne il s'agit plutôt de sulfato-réduction. A cette différence près, il semble y avoir une grande analogie.

De même, expérimentalement, la solubilisation de l'uranium, est accélérée en présence de bactéries sulfoxydantes (MAGNE *et al.*, 1973), tandis que la réduction provoque un enrichissement (TIN *et al.*, 1973). Il en est de même, à des degrés divers, pour d'autres éléments en traces comme Cu, Ni, Zn, As (BECK, 1973).

Dans le profil VII de la séquence de Balingore, plusieurs éléments en traces ont été dosés (tableau III). Certains sont concentrés en profondeur, comme l'uranium ; il s'agit surtout de Mn et Ni, et dans une moindre mesure Cu. D'autres semblent au contraire insolubilisés sous forme oxydée dans les horizons supérieurs ; c'est le cas de V.

TABLEAU III

Teneurs en éléments traces dans le profil VII
(ppm)

Profondeur (cm)	Cu	Mo	Mn	Ni	U	V
0 - 10	20	5	90	30	3,1	65
10 - 20	27	7	105	22	3	72
20 - 30	23	6	90	40	3	65
40 - 50	31	6	85	25	4,4	76
50 - 60	41	6	305	24	7,2	60
60 - 70	34	5	470	61	7,7	48
70 - 80	28	5	520	75	12,3	50

Conclusions

La séquence de sols de Balingore, malgré sa topographie presque plane et son développement limité à quelques centaines de mètres, présente, sur trois plans fondamentaux, d'importantes différenciations, qui illustrent le caractère particulier de l'évolution dans le milieu littoral tropical.

Sur le plan *écologique*, la séquence représente le passage du milieu fluvio-marin, soumis à l'alternance journalière des marées, au milieu terrestre soumis à l'alternance annuelle des processus climatiques. Des variations continues et opposées de la fréquence de submersion et de la salinité provoquent le passage progressif de la végétation spécifique de la mangrove à celle des marais à halophytes.

Sur le plan *pédologique*, à partir de sédiments homogènes, tant par leur composition granulométrique que minéralogique, deux principales phases peuvent être distinguées :

— dans la première, qui correspond au *facies mangrove*, on assiste d'abord à un enrichissement en matière organique dû à la colonisation par les palé-tuviers cette dernière provoquant l'atténuation des apports sédimentaires et leur stabilisation.

L'accumulation de matière organique *authigène*, d'origine principalement racinaire, renforce le caractère réducteur des sédiments. Le fer est aisément mobilisé à partir des dépôts d'oxydes enrobant les particules d'origine détritique, et aussitôt piégé sous forme de sulfures par suite de la réduction bactérienne des sulfates de l'eau de mer.

A proximité du tanne qui lui fait suite, le faciès mangrove connaît un début d'oxydation par suite de la perte d'énergie des marées provoquant la disparition des sulfures en surface, accompagné d'acidification, ainsi qu'une salinisation croissante. Dans le même temps la végétation est transformée, *Avicennia* remplaçant *Rhizophora*.

— dans la seconde phase, qui correspond au *facies tanne*, plusieurs phénomènes, parmi lesquels la destruction de la matière organique, le tassement et la deshydratation du matériau, expliquant la morphologie, et en particulier la contrepenne qui conduit au centre du tanne.

L'approfondissement du front d'oxydation est alors spectaculaire, et le sol parvient rapidement aux niveaux d'acidification et de salinisation maxima. La zone à sulfures est repoussée en profondeur et il se forme un horizon à sulfates basiques, d'abord près de la surface, puis subsuperficiellement.

Dans l'horizon supérieur, une structure caractéristique, apparemment stable, se développe, qui est accompagnée, et peut être même liée, à la précipitation d'oxydes ferriques libérés par l'hydrolyse des sulfates basiques (jarosite).

A partir d'un *sol minéral brut d'apport*, au matériau déjà altéré, et par l'intermédiaire d'un *sol hydromorphe organique* (du type humique à gley salé) il se forme un *sol salin* du type sulfaté acide.

Sur le plan *géochimique*, les constituants en présence proviennent de deux origines : le matériau sédimentaire apporté par le cours d'eau et constitué de quartz, de kaolinite et d'oxydes de fer dans ses fractions dominantes, et l'eau d'imbibition et de submersion du sédiment, qui véhicule principalement les sels solubles.

Au cours des premières phases de l'évolution de l'ensemble eau-sédiment, il se produit une ségrégation puis une recombinaison des constituants : le fer est extrait du sédiment, et le sulfate de l'eau, pour donner des sulfures de fer puis de la pyrite, accompagnés d'autres corps soufrés.

Ultérieurement, les processus d'oxydation, de portée générale, mais qui sont la résultante de cycles complexes d'oxydo-réduction, provoquent de nouvelles séparations sous l'influence de variations temporelles et spatiales du potentiel d'oxydo-réduction et du pH. Une partie de la pyrite oxydée se transforme en jarosite, une autre pouvant être régénérée dans la zone réductrice où les sulfates ont été entraînés par la circulation alternée de la nappe.

En même temps d'autres constituants du matériau originel sont à leur tour attaqués : la silice d'abord, puis l'alumine, passent en solution. Des transformations, voire des néogenèses, sont possibles et très sérieusement soupçonnées. Enfin la redistribution des métaux ne concerne pas que le fer, d'autres se trouvent concentrés soit dans la zone oxydante, soit dans la zone réductrice.

A la succession pédologique d'horizons bien différenciés se superposent une séquence géochimique qui lui est étroitement liée. On distingue en effet, dans le profil le plus développé :

— une zone oxydée acide qui se subdivise en trois horizons :

— l'horizon supérieur de couleur gris-brun, structuré, marqué de taches rouilles, au complexe pratiquement saturé en ions alcalino-terreux, sans trace de composés du soufre,

— l'horizon jaune à jarosite, très acide, à structure large, très plastique,

— l'horizon gris clair, dépourvu de pyrite et de jarosite, qui pourrait être l'équivalent de la « sous-zone lessivée » des dépôts supergènes (ROUTHIER, 1963) ;

— une zone réduite, riche en pyrite et en matière organique, dont la partie supérieure est acide et contient des enrichissements métalliques secondaires.

La filiation des différents profils de la séquence est établie, et le déroulement chronologique des différentes étapes permet d'employer à leur sujet le terme de chronoséquence.

Manuscrit reçu au SCD le 20 février 1974

REMERCIEMENTS

Je remercie F. CHANTRET, du C.E.A., pour les dosages du soufre lié à la matière organique et des éléments en traces, ainsi que A. MARCE, du B.R.G.M., pour l'étude isotopique de mes échantillons.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BALDENSBERGER (J.), 1969. — Etude de la sulfo-oxydation dans les sols formés sur alluvions fluvio-marines en milieu tropical. Centre ORSTOM de Dakar, 54 p. *multigr.*
- BALDENSBERGER (J.), 1973. — The use of a respirometric method for the evaluation of sulfur oxidation in soils. Inter. Symp. acid-sulphate soils. 1972 Wageningen, The Netherlands, Int. Inst. Land Reclam. Improv. Publ. 18, vol. II, pp. 141-159.
- BECK (J.V.), 1973. — The microbial oxidation of sulfide minerals. Abstr. Symp. on environmental biogeochemistry. Logan (U.S.A.).
- BERNER (R.A.), 1971. — Principles of chemical sedimentology. Mc Graw-Hill, New York, St-Louis, San Francisco (etc.), 240 p.
- BLOOMFIELD (C.), 1972. — The oxidation of iron sulphides in soils in relation to the formation of acid sulphate soils, and of ochre deposits in field drains. *J. Soil Sci.*, 23, 1, pp. 1-16.
- BOISSEZON (P. de), 1970. — Etude du complexe absorbant des sols ferrallitiques forestiers de Côte d'Ivoire. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, VIII, 4, pp. 391-418.
- CHANTRET (F.), 1969. — L'analyse thermique différentielle associée à l'analyse en continu de l'anhydride sulfureux et de l'oxyde de carbone. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 92, pp. 462-467.
- DEBYSER (J.), 1961. — Contribution à l'étude géochimique des vases marines. Thèse Technip, Paris, 239 p.
- DUCHAUFOUR (Ph.), 1965. — Précis de Pédologie. 2^e éd. Masson, Paris, 482 p.
- DUCHAUFOUR (Ph.), 1970. — Précis de Pédologie. 3^e éd. Masson, Paris, VIII, 482 p.
- FAUCK (R.), 1973. — Contribution à l'étude des sols des régions tropicales, les sols rouges sur sables et sur grès d'Afrique Occidentale. Thèse *Mém. ORSTOM* n° 61. Paris, XII, 259 p.
- FRANCIS-BŒUF (C.), 1947. — Recherches sur le milieu fluvio-marin et les dépôts d'estuaires. *Ann. Inst. Océanogr. Monaco*, 23, pp. 150-344.

- FRINK (C.R.), 1973. — Aluminium chemistry in acid sulfate soils. *Int. Symp. Acid Sulphate Soils. 1972 Wageningen. The Netherlands Int. Inst. Land Reclam. Improv. Publ. 18, vol. I, pp. 131-166.*
- GONI (J.), PARENT (Ch.), 1966. — Etude géochimique d'une tranche de sédiments fins actuels (Baie de la Vilaine, Morbihan) *Bull. BRGM, n° 5, pp. 19-62.*
- GRANGER (H.C.), WARREN (C.G.), 1969. — Unstable sulfur compounds and the origin of roll-type uranium deposits. *Econ. Geol., 64, pp. 160-171.*
- HARMSEN (G.W.), 1954. — Observations on the formation and oxidation of pyrite in the soil. *Plant et Soil, V, 4, pp. 324-348.*
- MAGNE (R.A.), BERTHELIN (J.R.), DOMMERGUES (Y.R.), 1973. — Microbial solubilization of uranium from ores, granite and granite sands. *Abstr. Symp. on Environmental Biogeochemistry. Logan (U.S.A.).*
- NAKAI (N.), JENSEN (M.L.), 1964. — The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxidation of sulphur. *Geochim. Cosmochim. Acta, 28, pp. 1893-1912.*
- NISSENBAUM (A.), RAFTER (T.A.), 1967. — Sulfur isotopes in altered pyrite concretions from Israël. *J. sediment. Petrol., 37, pp. 961-962.*
- RASMUSSEN (K.), 1961. — Uorganiske svovlforbindelsers omsætninger i jordbunden (Transformations des composés inorganiques du soufre dans le sol). Thèse Copenhague, 176 p.
- SAKAI (H.), 1957. — Fractionation of sulphur isotopes in nature. *Geochim. Cosmochim. Acta, 12, pp. 150-169.*
- ROUTHIER (P.), 1963. — Les gisements métallifères, vol. 1. Masson, Paris, 867 p.
- SCHWERTMANN (U.), JACKSON (M.L.), 1964. — Influence of hydroxy aluminium ions on pH titration curves of hydromium-aluminium clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 28, pp. 179-183.*
- SINGH (S.S.), BRYDON (J.E.), 1969. — Solubility of basic aluminium sulfates at equilibrium on solution and in the presence of montmorillonite. *Soil. Sci., 107, pp. 12-16.*
- TIN (M.), SUTTLE (A.D.), SACKETT (W.M.), 1973. — Uranium concentrations in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta, 37, pp. 35-51.*
- VAN BEERS (W.F.J.), 1962. — Acid sulphate soils. *Int. Inst. Land Recl. Improv. Bull. Wageningen, n° 3, 31 p.*
- VIEILLEFON (J.), 1969. — La pédogenèse dans les mangroves tropicales. Un exemple de chronoséquence. *Sci. du Sol, 2, pp. 115-148.*
- VIEILLEFON (J.), 1971. — Contribution à l'étude du cycle du soufre dans les sols de mangrove. Ses rapports avec l'acidification naturelle ou provoquée. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol., IX, 3, pp. 241-270.*
- VIEILLEFON (J.), CHANTRET (F.), TRICHET (J.), 1973. — Caractérisation des formes du soufre dans les sols de mangrove. Mise en évidence d'une fraction liée à la matière organique. *C.R. Acad. Sci., Paris, 276, pp. 2629-2632.*
- VIZIER (J.F.), 1969. — Choix et mise au point d'une méthode de dosage du fer ferreux applicable aux sols hydromorphes minéraux. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol., VII, 3, pp. 435-445.*